

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-269891

(43)Date of publication of application : 15.10.1996

(51)Int.Cl.

D21H 17/37

C08L 33/26

(21)Application number : 08-038696

(71)Applicant : ARAKAWA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 31.01.1996

(72)Inventor : SHIMAMOTO KATSUHIRO

TANIMOTO SHINICHIRO

NABETA YOSHIMORI

HIROSE KUNIIHIRO

(30)Priority

Priority number : 07 37527    Priority date : 01.02.1995    Priority country : JP

## (54) ADDITIVE FOR PRODUCING PAPER

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an additive for producing paper, relatively low in viscosity in spite of containing a high mol. wt. (meth)acrylamide copolymer, excellent in workability, and exhibiting an excellent paper-reinforcing effect as an inner additive or an outer additive.

**CONSTITUTION:** The additive is produced from a (meth)acrylamide copolymer obtained by copolymerizing 99.9-80mol.% of (meth)acrylamide, 0.05-10mol.% of a (meth)allyl group-containing monomer selected from the group of (meth)allyl carboxylic acid, (meth)allyl sulfonic acid, their salts and (meth)allyl alcohol, 0.005-10mol.% of at least one kind selected from the group of N,N-dimethyl (meth)acrylamide, N-methyl(meth)acrylamide, N-ethyl (meth)acrylamide, N- isopropyl(meth)acrylamide and N-t-butyl(meth)acrylamide represented by formula:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{CONR}_2(\text{R}_3)$  (R1 is H, methyl; R2 and R3 are H, a 1-4C alkyl), and 40wt.% of at least one kind of anionic, cationic and anionic vinylic monomers.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3487059

[Date of registration] 31.10.2003

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] (A) (meta) The monomer and (C) general formula (1):  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{CONR}_2$  (among a formula (R3)) which have one allyl group as an acrylamide and (B) carbon-carbon double bond (meta) R1 A hydrogen atom or a methyl group, and R2 The straight chain of a hydrogen atom or carbon numbers 1-4, or the alkyl group of branched chain, R3 the alkyl group of the straight chain of carbon numbers 1-4, or branched chain -- expressing -- additive for paper manufacture which comes to contain the acrylamide system copolymer obtained by copolymerizing N-permutation (meta) acrylamides expressed (meta).

[Claim 2] (A) (meta) Monomer 0.05 - ten-mol % and (C) general formula (1):  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{CONR}_2$  (among a formula (R3)) which has one allyl group as a (B) carbon-carbon double bond (meta) acrylamide 99.9 - 80-mol% R1 A hydrogen atom or a methyl group, and R2 The straight chain of a hydrogen atom or carbon numbers 1-4, or the alkyl group of branched chain, R3 the alkyl group of the straight chain of carbon numbers 1-4, or branched chain -- expressing -- additive for paper manufacture which comes to contain the acrylamide system copolymer obtained by copolymerizing 0.05-10-mol % of N-permutation (meta) acrylamides expressed (meta).

[Claim 3] (A) (meta) Acrylamide, the monomer which has one allyl group as a (B) carbon-carbon double bond (meta), (C) General formula (1):  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{CONR}_2$  (among a formula (R3)) R1 A hydrogen atom or a methyl group, and R2 The straight chain of a hydrogen atom or carbon numbers 1-4, or the alkyl group of branched chain, R3 the alkyl group of the straight chain of carbon numbers 1-4, or branched chain -- expressing -- N-permutation (meta) acrylamides expressed and the anionic vinyl monomer except a (D) (aforementioned A) - (C) component -- The additive for paper manufacture which comes to contain the acrylamide system copolymer obtained by copolymerizing at least one sort chosen from a cationic vinyl monomer and a nonionic vinyl monomer (meta).

[Claim 4] (A) (meta) Monomer 0.05 - ten-mol % and (C) general formula (1):  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{CONR}_2$  (among a formula (R3)) which has one allyl group as a (B) carbon-carbon double bond (meta) acrylamide 99.9 - 55-mol% R1 A hydrogen atom or a methyl group, and R2 The straight chain of a hydrogen atom or carbon numbers 1-4, or the alkyl group of branched chain, R3 the alkyl group of the straight chain of carbon numbers 1-4, or branched chain -- expressing -- the anionic vinyl monomer except 0.05-10-mol % of N-permutation (meta) acrylamides expressed, and a (D) (aforementioned A) - (C) component -- The additive for paper manufacture which comes to contain the acrylamide system copolymer which is chosen from a cationic vinyl monomer and a nonionic vinyl monomer, and which is obtained by copolymerizing less than [ 1 sort 40 mol % ] at least (meta).

[Claim 5] (B) The additive for paper manufacture according to claim 1 to 4 whose monomer which has one allyl group as a carbon-carbon double bond (meta) is at least one sort chosen from an allyl compound (meta) carboxylic acid, allyl compound (meta) sulfonic acids, these salts, and (meta) allyl alcohol.

[Claim 6] (C) The additive for paper manufacture according to claim 1 to 4 whose N-permutation (meta) acrylamides are at least one sort chosen from N and N-dimethyl (meta) acrylamide, N-methyl (meta)

acrylamide, N-ethyl (meta) acrylamide, N-isopropyl (meta) acrylamide, and N-t-butyl (meta) acrylamide.

[Claim 7] (D) as a component -- the total mol sum of all monomers -- receiving -- an anionic vinyl monomer -- a 1-15-mol % and cationic vinyl monomer -- 1-15-mol % -- the additive for paper manufacture according to claim 3 or 4 which it comes to use.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the additive for paper manufacture. In detail, it is related with the additive for paper manufacture which comes to contain the acrylamide (meta) system copolymer of high branching structure.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, on the occasion of manufacture of paper and the paper board, importance has been attached to the additive for paper manufacture, especially the paper reinforcing agent. It is further raised with the purpose of energy saving or saving resources that use of good pulp was restricted with aggravation of a bolt supply situation as this background and that the need for reuse of used paper became strong much more, and the additive for paper manufacture as a modifier of paper and the paper board is much more indispensable as that result.

[0003] On the other hand, the dependence and its use range of a filtration improvement agent and a paper reinforcing agent have spread further for the purpose of upgrading according to the improvement in the productivity accompanying improvement in the speed of a paper machine, or diversification of paper. As an additive for paper manufacture, a polyacrylamide system is in use under this situation.

[0004] however, conventionally well-known in recent years, since the service condition of the additive for paper manufacture is becoming still severer -- it is coming to the limitation by the additive for polyacrylamide system paper manufacture of low molecular weight in respect of the effectiveness as an additive comparatively. Therefore, the means of macromolecule quantification is taken in order to aim at improvement in the engine performance, but since the viscosity of the copolymer obtained rises too much when macromolecule quantification is only carried out, the dispersibility at the time of paper making serves as a defect. Consequently, when this copolymer is used as an additive for paper manufacture, too much condensation arises, and it is easy to cause the conditions turbulence of perfect paper. Moreover, the high-concentration product (additive for paper manufacture) is demanded from reduction of transportation cost, and the field of improvement in productivity.

[0005] That these troubles should be canceled, branching structure is given by using a cross-linking vinyl monomer (what has at least two double bonds), and the attempt to which you are going to make it increase the molecular weight is made, suppressing a viscosity rise of the copolymer obtained. For example, Uono and others (JP,53-114911,A) has proposed using divinyl system monomers, such as methylenebis acrylamide, as a cross linking agent component. However, Uono and others has also pointed out gelling, if the addition of a divinyl system monomer is increased to coincidence. This is in agreement with the theory (Principles of Polymer Science, Cornell University Press Ithaca N.Y., 1953) of gelation by the system which added the divinyl system monomer which Flory pointed out. Moreover, although Kimura and others recommended 3 organic-functions vinyl monomer (JP,2-61197,A), according to recognition of this invention person or the experiment fact, the gelation effectiveness same as the above is only amplified, and it resulted in making manufacture of the additive for paper manufacture more difficult compared with the case where a divinyl system monomer is used on the

contrary. Moreover, when little use of the cross linking agent was carried out, the polymer of the amount of macromolecules could not be obtained, and the effectiveness as an additive for paper manufacture was not yet enough.

[0006] Moreover, the attempt which is going to give branching structure is also made by using the vinyl monomer which has chain transfer nature substituents, such as allyl compound (meta) acrylate and N,N-dimethylacrylamide, (JP,5-195485,A). However, when the vinyl monomer which has a chain transfer nature substituent is used, although gelation cannot take place easily, molecular weight distribution cannot become large and it cannot obtain the acrylamide (meta) system copolymer of the amount of macromolecules. This is pointed out by said Flory.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Without being accompanied by gelation, this invention comes to contain the acrylamide (meta) system copolymer which carried out macromolecule quantification, and also in high concentration, handling nature is comparatively good at hypoviscosity, and it aims at offering the additive for paper manufacture which is moreover excellent in the engine performance as an additive for paper manufacture.

[0008]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly that the technical problem of said conventional technique should be solved, this invention persons as a constituent of an acrylamide (meta) system copolymer By using N-permutation (meta) acrylamides expressed with the monomer which has one allyl group as a (B) carbon-carbon double bond (meta) shown below as a monomer which has chain transfer nature, and the (C) general formula (1) It found out that an acrylamide (meta) system copolymer could be comparatively obtained by hypoviscosity by the amount of macromolecules, and high concentration, without being accompanied by gelation. This invention is completed based on the starting new knowledge.

[0009] That is, this invention is monomer and (C) general formula (1):  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_1) - \text{CONR}_2$  (among a formula (R3)) which has one allyl group as a (A) (meta) acrylamide and (B) carbon-carbon double bond (meta). R1 A hydrogen atom or a methyl group, and R2 The straight chain of a hydrogen atom or carbon numbers 1-4, or the alkyl group of branched chain, R3 the alkyl group of the straight chain of carbon numbers 1-4, or branched chain -- expressing -- the additive for paper manufacture which comes to contain the acrylamide system copolymer obtained by copolymerizing N-permutation (meta) acrylamides expressed (meta) -- The monomer in which this invention furthermore has one allyl group as a (A) (meta) acrylamide and (B) carbon-carbon double bond (meta), (C) General formula (1):  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_1) - \text{CONR}_2$  (among a formula (R3)) R1 A hydrogen atom or a methyl group, and R2 The straight chain of a hydrogen atom or carbon numbers 1-4, or the alkyl group of branched chain, R3 the alkyl group of the straight chain of carbon numbers 1-4, or branched chain -- expressing -- N-permutation (meta) acrylamides expressed and the anionic vinyl monomer except a (D) (aforementioned A) - (C) component -- It is related with the additive for paper manufacture which comes to contain the acrylamide system copolymer obtained by copolymerizing at least one sort chosen from a cationic vinyl monomer and a nonionic vinyl monomer (meta).

[0010]

[Embodiment of the Invention] In this invention, (A) (meta) acrylamide means acrylamide or methacrylamide, it can be independent-used or these can be used together. It is good to carry out independent use of the acrylamide from the field of economical efficiency. in addition, following this invention -- setting (meta) -- it is the same semantics.

[0011] (B) The monomer which has one allyl group as a carbon-carbon double bond (meta) means the monomer which has one allyl group (meta) in a molecule, and does not have a carbon-carbon double bond other than an allyl group (meta). (Meta) An allyl group is a functional group which generally has chain transfer nature, and it is thought in this invention that it has the function of both a chain transfer agent and a cross linking agent. In addition, since two or more allyl groups (meta) gel in a certain case or molecular weight distribution become large into a molecule, it is not desirable. Moreover, the same is said of the case where it has other different carbon-carbon double bonds from an allyl group (meta), for

example, an acryloyl radical etc. As a monomer which has one allyl group as such a (B) carbon-carbon double bond (meta), at least one sort chosen from an allyl compound (meta) sulfonic acid, allyl compound (meta) carboxylic acids, these salts, and (meta) allyl alcohol can be used. Also in these (B) components, an allyl compound (meta) sulfonic acid or its salt is desirable at the point in which the acrylamide system copolymer obtained (meta) carries out macromolecule quantification, and a meta-allyl compound sulfonic acid or its salt is more desirable from the stability of a monomer especially. In addition, as a salt, alkali-metal salts, such as sodium salt and potassium salt, ammonium salt, etc. are raised.

[0012] (C) general formula (1):  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{CONR}_2$  (R(R3) 1 -- a hydrogen atom or a methyl group --) R2 The straight chain of a hydrogen atom or carbon numbers 1-4, or the alkyl group of branched chain, R3 N-permutation (meta) acrylamides expressed with the alkyl group of the straight chain of carbon numbers 1-4 or branched chain It is going to introduce much branching structure into the copolymer obtained by this using the methyl group or methylene group in N-alkyl group acting as a chain transfer point. If this technique is used, branched polymer without gelation can be obtained. R2 in said general formula (1) Or R3 With the alkyl group of the straight chain of carbon numbers 1-4 which can be set, or branched chain, a methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, t-butyl, etc. are raised. (C) As an example of a component, N and N-dimethyl (meta) acrylamide, N-isopropyl (meta) acrylamide, N-methyl (meta) acrylamide, N-ethyl (meta) acrylamide, N-isopropyl (meta) acrylamide, and N-t-butyl (meta) acrylamide are raised, and at least one sort chosen from these can be used. Dimethyl acrylamide is desirable in respect of copolymeric and chain transfer nature also in these (C) components.

[0013] Although it contributes to the branching reaction by chain transfer, molecular weight distribution cannot become large and, as for the aforementioned (C) component, cannot fully raise molecular weight only of the (C) component. This invention can acquire the acrylamide (meta) system copolymer of the amount of macromolecules with narrow molecular weight distribution by combining said specific (B) component which acts also as a cross linking agent and has the chain transfer effectiveness in addition to the (C) component which carries out a branching reaction. Therefore, it replaces with the (B) component, and even if it combines with the (C) component chain transfer agents generally known, such as isopropyl alcohol, the molecular weight distribution of this invention cannot acquire the acrylamide (meta) system copolymer of the narrow amount of macromolecules. In addition, when it replaces with the (C) component and the conventional cross-linking vinyl monomer (what has at least two double bonds) is used, as mentioned above (meta), it is easy to gel an acrylamide system copolymer, and manufacture of the additive for paper manufacture in high concentration is difficult.

[0014] this invention -- as the constituent of an acrylamide (meta) system copolymer -- the aforementioned (A) component, the (B) component, and the (C) component -- in addition, at least one sort chosen from the anionic vinyl monomer except the - (C) component (aforementioned [ A ]), a cationic vinyl monomer, and a nonionic vinyl monomer as a (D) component can be used further. Namely, what is necessary is just to use a cationic vinyl monomer, in what is necessary's being just to use an anionic vinyl monomer in giving anionic to the copolymer obtained and giving cationicity to the copolymer obtained. What is necessary is just to use both anionic vinyl monomer and cationic vinyl monomer, in giving anionic and cationicity to the copolymer obtained and making it both sexes. Moreover, it is used in order to give hydrophobicity to a polymer, and it can use together with the - (C) component (aforementioned [ A ]) independently, and also a nonionic vinyl monomer can also be used together combining said ionicity vinyl monomer.

[0015] As an anionic vinyl monomer in the aforementioned (D) component, alkali-metal salts, such as sodium salt of organic sulfonic-acids [ , such as dicarboxylic acid; vinyl sulfonic acids, such as monocarboxylic acid; maleic acids, such as an acrylic acid and a crotonic acid, boletic acid, an itaconic acid, and muconic acid, a styrene sulfonic acid, and 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid ]; or these various organic acids and potassium salt, ammonium salt, etc. are raised, for example (meta).

[0016] (D) As a cationic vinyl monomer in a component For example, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, diethylaminoethyl (meta) acrylate, The vinyl monomers which have the third class amino groups, such as dimethylaminopropyl (meta) acrylamide and diethylamino propyl (meta) acrylamide, or

those hydrochloric acids, The salts of inorganic acids, such as a sulfuric acid and an acetic acid, or an organic acid, or this the third class amino-group content vinyl monomer and methyl chloride, The vinyl monomer containing the quarternary ammonium salt obtained by the reaction with the fourth class-ized agents, such as benzyl chloride, a dimethyl sulfate, and epichlorohydrin, etc. is raised.

[0017] (D) As a nonionic vinyl monomer in a component, the alkyl ester (carbon numbers 1-8 of an alkyl group) of said anionic vinyl monomer, acrylonitrile, styrene, vinyl acetate, the methyl vinyl ether, etc. are raised. In addition, little use of the conventional cross-linking vinyl monomer can also be carried out within limits which do not deviate from the engine performance of the additive for paper manufacture of this invention.

[0018] In this invention, the amount of each [ used ] of each component of the copolymer which consists of a (A) - (C) component must be determined enough in consideration of the engine performance as an additive for paper manufacture of the copolymer obtained. namely, the (A) component -- the total mol sum of (A) - (C) component -- receiving -- usually -- about 99.9-80 mol % -- desirable -- 99.2 - 80-mol % -- it is 99.2 - 90-mol % more preferably. the case where the (D) component is used on the other hand -- the (A) component -- the total mol sum of (A) - (D) component -- receiving -- usually -- about 99.9-55 mol % -- it is 99.2 - 70-mol % preferably. In addition, when not filling the (A) component to 55-mol%, it is difficult to get in sufficient paper durability effectiveness as an additive for paper manufacture etc.

[0019] (B) a component -- the same -- the total mol sum of (A) - (C) component, or the total mol sum of (A) - (D) component -- receiving -- usually -- 0.05 - ten-mol % -- it is 0.1 - five-mol % preferably. (B) Since the effectiveness of chain transfer is small and generation of the branch point also has it when not filling a component to 0.05-mol%, branching structure is inadequate. [ little ] Since the effectiveness of chain transfer is too strong when exceeding ten-mol %, a polymer chain becomes short and it is hard coming to generate the amount polymer of macromolecules.

[0020] (C) a component -- the same -- said total mol sum -- receiving -- usually -- 0.05-10-mol % -- it is 0.1-5-mol % preferably. (C) Since there is little generation of the branch point when not filling a component to 0.05-mol%, branching structure is inadequate. In exceeding ten-mol %, there is an inclination for the branching reaction by chain transfer to increase and to cause gelation.

[0021] moreover -- the case where the (D) component is used -- the total mol sum of (A) - (D) component -- receiving -- usually -- or less about 40 mol % -- it is used less than [ 30 mol % ] preferably. (D) When a component exceeds 40-mol %, it is difficult to get in sufficient paper durability effectiveness. in addition -- the case where anionic is given to a copolymer as a (D) component -- said total mol sum -- receiving -- usually -- an anionic vinyl monomer -- 1 - 20-mol % -- desirable -- 2 - 15-mol % -- it is used. the case where cationicity is given to a copolymer -- the total mol sum -- receiving -- usually -- a cationic vinyl monomer -- 1-20-mol % -- desirable -- 2-15-mol % -- it is used. moreover -- the case where both sexes are given to a copolymer -- the total mol sum -- receiving -- usually -- an anionic vinyl monomer -- 1-15-mol % -- desirable -- a 2-10-mol % and cationic vinyl monomer -- 1-15-mol % -- desirable -- 2-10-mol % -- it is used.

[0022] Composition of the copolymer used for this invention can be conventionally performed by various well-known approaches. For example, said various monomers ((A) - (C) component or (A) - (D) component) and water can be taught to a predetermined reaction container, a radical polymerization initiator can be added, and the water-soluble acrylamide (meta) system copolymer made into the purpose by warming under churning can be obtained. Reaction temperature is about 50-100 degrees C, and reaction time is usually about 1 - 5 hours. Reaction concentration (monomer concentration) can usually be performed at about 10 - 40 % of the weight, and can carry out a polymerization also in high concentration. Moreover, without diluting also in a high-concentration case, it can be used and the water solution of the obtained copolymer can be saved. In addition, an approach to teach a monomer can be performed by the various approaches that a coincidence polymerization, a continuation dropping polymerization, etc. are conventionally well-known. As a radical polymerization initiator, the usual radical polymerization initiators, such as a redox system polymerization initiator of the form which combined persulfate, such as potassium persulfate and ammonium persulfate, or these and the reducing agent like a sodium hydrogensulfite, can be used. Moreover, an azo system initiator may be used



together to said radical polymerization initiator. the amount of the radical polymerization initiator used - 0.05- of the AUW sum of a monomer -- it is 0.1 - 0.5 % of the weight preferably 2.0% of the weight. At 0.05 % of the weight, when the polymerization itself does not fully advance but it crosses 2.0 % of the weight of another side, it is difficult to obtain the amount polymer of macromolecules.

[0023] Weight average molecular weight is 500,000 to about 6 million, and can usually use the acrylamide (meta) system copolymer obtained in this way as various kinds of additives for paper manufacture, such as a layer indirect adhesive of externally adding chemicals, such as internal chemicals, such as a filtration improvement agent and a paper reinforcing agent, and a surface paper reinforcing agent, and \*\*\*\* doubling paper. In addition, when using as a layer indirect adhesive of internal chemicals, such as a filtration improvement agent and a paper reinforcing agent, and \*\*\*\* doubling paper etc., it is desirable that weight average molecular weight is 2 million or more. Moreover, viscosity is good to usually use about (25 degrees C) 10000cps by the following descriptions from the point of handling nature. In addition, although the additive for paper manufacture of this invention is adjusted to 10 - 40 % of the weight of solid content concentration, it can adjust about (25 degrees C) 10000cps of viscosity for solid content concentration to 40% of the weight of a case below. Thus, although the additive for paper manufacture which comes to contain the acrylamide (meta) system copolymer of this invention is the amount of macromolecules, it is hypoviscosity and can be used by high solid content concentration.

[0024]

[Effect of the Invention] Although the additive for paper manufacture of this invention contains the acrylamide (meta) system copolymer of the amount of (1) macromolecules, it is hypoviscosity comparatively and excellent also in workability. Moreover, transportation cost is sharply reducible, while high-concentration-izing of product concentration is possible and being able to improve productivity. Moreover, it can guess that the acrylamide system copolymer (2) Obtained (meta) is high branching structure, and the contact between pulp fiber shows many various characteristic engine performance as additives for paper manufacture, such as a paper durability enhancing effect. Many effectiveness which was excellent also in the bottom of the latest severe paper-making conditions as the result as various kinds of additives for paper manufacture, such as a layer indirect adhesive of externally adding chemicals, such as internal chemicals, such as a filtration improvement agent and a paper reinforcing agent, and a surface paper reinforcing agent, and \*\*\*\* doubling paper, is done so.

[0025]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained more concretely. In addition, each of sections and %s is based on weight criteria, as long as there is no special mention.

[0026] The acrylamide 234.6 section (it is the same as that below of 95 below [ % and ] to the total mol sum of a monomer), the meta-allyl compound sulfonic-acid soda 16.5 section (three-mol %), the dimethyl acrylamide 6.9 section (two-mol %), and the ion-exchange-water 960 section (21% of monomer concentration) were taught to the 4 opening flask equipped with example 1 agitator, a thermometer, a reflux cooling pipe, and nitrogen gas installation tubing, and the oxygen in the system of reaction was removed through nitrogen gas. The inside of a system was made into 40 degrees C, and the ammonium persulfate 0.25 section and the sodium-hydrogensulfite 0.15 section were supplied as a polymerization initiator to the bottom of churning. It was kept warm for 2 hours, after carrying out a temperature up to 90 degrees C. The ion-exchange-water 70 section (it adjusts to 20% of solid content concentration) was supplied after polymerization termination, pH4.5, 20.2% of solid content, and viscosity (25 degrees C) obtained 9800cps, and weight average molecular weight obtained the copolymer water solution of 2,900,000. Moreover, it was 0% when the amount of gels was measured. In addition, although the amount of gels does not pass this filter when filtering a sample with a 0.45-micrometer membrane filter, it means a content (% of the weight).

[0027] In examples 2-11 and one to example of comparison 5 example 1, as shown in Table 1, even if few [ either ] among the class of (A) - (D) component, or its operating rate, one sort was changed, and also the same actuation as an example 1 was performed, and various copolymer water solutions were

obtained. the description of the obtained various copolymer water solutions -- a value is shown in Table 2. In addition, in the example 10, the polymerization was performed at 41% of monomer concentration, and after polymerization termination, ion exchange water was thrown in so that it might become 40% of solid content concentration. Moreover, in the examples 4 and 5 of a comparison, it carried out by adding isopropyl alcohol.

[0028]

[Table 1]

	モノマーの種類および使用割合（モル％）							
	(A) 成分		(B) 成分	(C) 成分	(D) 成分			その他
					アニオン	カチオン	ノニオン	
実施例 1	AM	95	SMAS 3	DMAA 2	—	—	—	
実施例 2	AM	90	SMAS 3	DMAA 2	AA 5	—	—	
実施例 3	AM	90	SMAS 3	DMAA 2	—	DM 5	—	
実施例 4	AM	89	SMAS 3	DMAA 2	AA 3	DM 3	—	
実施例 5	AM	85	SMAS 3	DMAA 2	—	—	AN10	
実施例 6	AM	89	SMAS 3	IPAA 2	AA 3	DM 3	—	
実施例 7	AM	89	SAS 3	DMAA 2	AA 3	DM 3	—	
実施例 8	AM	89	SAS 3	IPAA 2	AA 3	DM 3	—	
実施例 9	AM	87	SAS 5	IPAA 2	AA 3	DM 3	—	
実施例10	AM	85	SAS 7	IPAA 2	AA 3	DM 3	—	
実施例11	AM	90	SAS 2	DMAA 2	IA 3	DM 3	—	
比較例 1	AM	90.5	SMAS 3	—	AA 3	DM 3	—	AMA 0.5
比較例 2	AM	90.8	SMAS 3	—	AA 3	DM 3	—	TAIC 0.2
比較例 3	AM	89	SMAS 3	—	AA 3	DM 3	—	N-MAA 2
比較例 4	AM	92	—	DMAA 2	AA 3	DM 3	—	IPA 5
比較例 5	AM	92	—	DMAA 2	IA 3	DM 3	—	IPA 3

[0029] Front Naka, AM:acrylamide, SMAS:meta-allyl-compound sulfonic-acid soda, SAS:allyl-compound sulfonic-acid soda, DMAA:N,N-dimethylacrylamide, IPAA:N-isopropyl acrylamide, AA:acrylic acid, IA:itaconic acid, DM:dimethylaminoethyl methacrylate, AMA:allyl-compound methacrylate, TAIC:triallyl isocyanurate, N-MAA:N-methoxy acrylamide, IPA: Express isopropyl alcohol.

[0030]

[Table 2]

	性 状				
	pH	固形分 (%)	粘度 (c p s)	重量平均分子量	ゲル量 (%)
実施例 1	4. 5	20. 2	9 8 0 0	$290 \times 10^4$	0
実施例 2	4. 2	20. 5	9 3 0 0	$270 \times 10^4$	0
実施例 3	4. 7	20. 4	8 9 0 0	$325 \times 10^4$	0
実施例 4	4. 5	20. 5	9 5 0 0	$310 \times 10^4$	0
実施例 5	4. 3	20. 8	9 9 0 0	$250 \times 10^4$	0
実施例 6	4. 5	20. 2	9 1 0 0	$275 \times 10^4$	0
実施例 7	4. 4	20. 5	9 3 0 0	$285 \times 10^4$	0
実施例 8	4. 5	20. 8	9 6 0 0	$280 \times 10^4$	0
実施例 9	4. 5	20. 5	9 3 0 0	$280 \times 10^4$	0
実施例 10	4. 5	40. 2	9 5 0 0	$520 \times 10^4$	0
実施例 11	4. 0	20. 5	8 0 0 0	$300 \times 10^4$	0
比較例 1	4. 6	20. 3	9 1 0 0	$220 \times 10^4$	15
比較例 2	4. 5	20. 5	9 5 0 0	$240 \times 10^4$	20
比較例 3	4. 5	20. 2	7 8 0 0	$185 \times 10^4$	0
比較例 4	4. 7	20. 3	7 3 0 0	$170 \times 10^4$	0
比較例 5	4. 2	20. 3	9 0 0 0	$220 \times 10^4$	0

[0031] Beating is carried out with a beater. (The performance-evaluation approach 1) corrugated paper used paper -- a Niagara style -- Add a sulfuric-acid band 1.6% to the pulp adjusted to Canadian standard freeness (C. S.F) 420ml, and it is referred to as pH5.5. Subsequently, 0.6% for pulp is added by making into a paper reinforcing agent each copolymer water solution obtained in examples 1-11 or the examples 1-5 of a comparison. After agitating, pulp slurry concentration is diluted so that it may become 0.1%, and it is basis-weight 150 g/m<sup>2</sup> with the TAPPI sheet machine. Paper making is carried out so that it may become, and it is 2.5kg/cm. Press dehydration was carried out for 2 minutes. after [ subsequently, / JIS ] drying for 3 minutes in 105 degrees C with a rotation mold dryer and carrying out gas conditioning to the bottom of the condition of 20 degrees C and 65%R.H. for 24 hours P 8112 -- applying correspondingly -- a ratio -- bursting strength was measured. A result is shown in Table 3.

[0032] (The performance-evaluation approach 2) N-BKP -- a Niagara style -- each copolymer water solution obtained in each above-mentioned example and the example of a comparison by the pulp (pH6.8) which carried out beating with the beater, and which was adjusted to 550 (C. S.F)ml -- the above -- the same -- adding -- the same actuation as the above -- carrying out -- a ratio -- bursting strength was measured. A result is shown in Table 3.

[0033]

[Table 3]

	評価方法 1	評価方法 2
実施例 1	2. 5 5	5. 8 0
実施例 2	2. 6 0	5. 8 5
実施例 3	2. 6 3	5. 8 9
実施例 4	2. 7 0	5. 9 6
実施例 5	2. 6 4	5. 9 0
実施例 6	2. 6 8	5. 9 3
実施例 7	2. 6 7	5. 9 1
実施例 8	2. 6 8	5. 9 5
実施例 9	2. 6 9	5. 9 6
実施例 10	2. 5 1	5. 7 3
実施例 11	2. 6 3	5. 8 3
比較例 1	2. 4 5	5. 5 8
比較例 2	2. 4 0	5. 5 2
比較例 3	2. 3 7	5. 4 8
比較例 4	2. 3 5	5. 5 0
比較例 5	2. 4 0	5. 4 2

[0034] From the result of Table 3, it is admitted that the additive for paper manufacture using the acrylamide system copolymer obtained by this invention discovers the outstanding paper durability enhancing effect.

[0035] In examples 12-17 and example of comparison 6 example 1, as shown in Table 4, even if few [ either ] among the class of (A) - (D) component, or its operating rate, one sort was changed, and also the same actuation as an example 1 was performed, and various copolymer water solutions were obtained. the description of the obtained various copolymer water solutions -- a value is shown in Table 5. In addition, in each example and the example of a comparison, the polymerization was performed at 21% of monomer concentration, 31%, or 41%, and ion exchange water was thrown in after polymerization termination, and it prepared so that it might become the solid content concentration (20%, 30%, or about 40%) shown in Table 5.

[0036]

[Table 4]

	モノマーの種類および使用割合（モル％）						
	(A) 成分	(B) 成分	(C) 成分	(D) 成分			その他
				アニオン	カチオン	ノニオン	
実施例12	AM 93.5	SMAS 0.5	DMAA 1	IA 5	---	---	
実施例13	AM 68	SMAS 1	DMAA 1	AA 5	---	AN25	
実施例14	AM 93	SMAS 2	DMAA 1	---	DM 5	---	
実施例15	AM 83	SMAS 1	DMAA 1	IA 5	---	AN10	
実施例16	AM 87	SMAS 2	DMAA 1	IA10	---	---	
実施例17	AM 62	SMAS 2	DMAA 1	AA 5	---	AN30	
比較例 6	AM 68.5	SMAS 1	---	AA 5		AN25	AMA 0.5

[0037] Front Naka, AM:acrylamide, SMAS:meta-allyl-compound sulfonic-acid soda, DMAA:N,N-dimethylacrylamide, IA:itaconic acid, AA:acrylic acid, DM:dimethylaminoethyl methacrylate, AN:acrylonitrile, AMA: Express allyl compound methacrylate.

[0038]

[Table 5]

	性 状				
	pH	固形分 (%)	粘度 (c p s)	重量平均分子量	ゲル量 (%)
実施例12	5. 5	30. 8	8500	$131 \times 10^4$	0
実施例13	5. 3	30. 0	9200	$100 \times 10^4$	0
実施例14	4. 7	20. 5	9900	$182 \times 10^4$	0
実施例15	5. 1	30. 7	4700	$156 \times 10^4$	0
実施例16	5. 3	40. 2	9300	$122 \times 10^4$	0
実施例17	5. 2	40. 4	4100	$93 \times 10^4$	0
比較例 6	5. 5	30. 0	12000	$170 \times 10^4$	15

[0039] (The performance-evaluation approach 3) Lab size press coating equipment (Kumagai Riki Kogyo make) was used for high-quality acid paper (basis-weight 60 g/m<sup>2</sup>), and after it carried out coating (a part for 40m/in 2% of coating concentration, nip pressure 15 kg/cm, and coating rate), having used as the paper reinforcing agent each copolymer water solution obtained in examples 10-16 or the examples 5-6 of a comparison, it dried for 1 minute at 105 degrees C using the rotation dryer. After desiccation, after carrying out gas conditioning to the bottom of the condition of 20 degrees C and 65% R.H. for 24 hours, RI printing testing machine (Akira Seisakusho make) performed the surface strength test using the nip pressure of 4mm, and SMX ink (the TOYO INK MFG. CO., LTD. make, tuck 20), and the picking condition after printing was observed with the naked eye. 5 was made into good and it

considered as five-step evaluation by making 1 into wrong. A result is shown in Table 6.

[0040] (The performance-evaluation approach 4) It is J.TAPPI about the interior reinforcement (Kgf-cm) after carrying out gas conditioning like the performance-evaluation approach 3. It measured according to No.54. A result is shown in Table 6.

[0041]

[Table 6]

	評価方法 3	評価方法 4
実施例12	4. 9	2. 5 6
実施例13	4. 4	2. 5 3
実施例14	4. 7	2. 5 5
実施例15	4. 7	2. 5 5
実施例16	4. 9	2. 5 4
実施例17	4. 4	2. 5 5
比較例 6	4. 1	2. 4 5

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-269891

(43)公開日 平成8年(1996)10月15日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 17/37			D 2 1 H 3/38	1 0 1
C 0 8 L 33/26	L J V		C 0 8 L 33/26	L J V

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平8-38696	(71)出願人	000168414 荒川化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号
(22)出願日	平成8年(1996)1月31日	(72)発明者	島本 勝浩 大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内
(31)優先権主張番号	特願平7-37527	(72)発明者	谷本 晋一郎 大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内
(32)優先日	平7(1995)2月1日	(72)発明者	鍋田 喜守 大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 製紙用添加剤

(57)【要約】

【課題】 高分子量の(メタ)アクリルアミド系共重合体で、比較的 low 粘度であり作業性にも優れ、製品濃度の高濃度化が可能であり、生産性を向上できるとともに輸送コストを大幅に削減することができ、紙力増強効果等を発現する製紙用添加剤を提供すること。

【解決手段】 (A) (メタ)アクリルアミド、(B)炭素-炭素二重結合として(メタ)アリル基を1つ有するモノマーおよび(C)特定のN-置換(メタ)アクリルアミド類を共重合して得られる(メタ)アクリルアミド系共重合体を含む製紙用添加剤。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (メタ) アクリルアミド、(B) 炭素-炭素二重結合として(メタ) アリル基を1つ有するモノマーおよび(C) 一般式(1) :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{CONR}^2(\text{R}^3)$  (式中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^2$  は水素原子または炭素数1~4の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、 $\text{R}^3$  は炭素数1~4の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表す) で表されるN-置換(メタ) アクリルアミド類を共重合して得られる(メタ) アクリルアミド系共重合体を含有してなる製紙用添加剤。

【請求項2】 (A) (メタ) アクリルアミド99.9~80モル%、(B) 炭素-炭素二重結合として(メタ) アリル基を1つ有するモノマー0.05~10モル%および(C) 一般式(1) :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{CONR}^2(\text{R}^3)$  (式中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^2$  は水素原子または炭素数1~4の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、 $\text{R}^3$  は炭素数1~4の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表す) で表されるN-置換(メタ) アクリルアミド類0.05~10モル%を共重合して得られる(メタ) アクリルアミド系共重合体を含有してなる製紙用添加剤。

【請求項3】 (A) (メタ) アクリルアミド、(B) 炭素-炭素二重結合として(メタ) アリル基を1つ有するモノマー、(C) 一般式(1) :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{CONR}^2(\text{R}^3)$  (式中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^2$  は水素原子または炭素数1~4の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、 $\text{R}^3$  は炭素数1~4の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表す) で表されるN-置換(メタ) アクリルアミド類ならびに(D) 前記(A)~(C) 成分を除くアニオン性ビニルモノマー、カチオン性ビニルモノマーおよびノニオン性ビニルモノマーから選ばれる少なくとも1種を共重合して得られる(メタ) アクリルアミド系共重合体を含有してなる製紙用添加剤。

【請求項4】 (A) (メタ) アクリルアミド99.9~55モル%、(B) 炭素-炭素二重結合として(メタ) アリル基を1つ有するモノマー0.05~10モル%および(C) 一般式(1) :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{CONR}^2(\text{R}^3)$  (式中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^2$  は水素原子または炭素数1~4の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、 $\text{R}^3$  は炭素数1~4の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表す) で表されるN-置換(メタ) アクリルアミド類0.05~10モル%ならびに(D) 前記(A)~(C) 成分を除くアニオン性ビニルモノマー、カチオン性ビニルモノマーおよびノニオン性ビニルモノマーから選ばれる少なくとも1種40モル%以下を共重合して得られる(メタ) アクリルアミド系共重合体を含有してなる製紙用添加剤。

【請求項5】 (B) 炭素-炭素二重結合として(メ

2

タ) アリル基を1つ有するモノマーが、(メタ) アリルカルボン酸、(メタ) アリルスルホン酸およびこれらの塩ならびに(メタ) アリルアルコールから選ばれる少なくとも1種である請求項1~4のいずれかに記載の製紙用添加剤。

【請求項6】 (C) N-置換(メタ) アクリルアミド類が、N、N-ジメチル(メタ) アクリルアミド、N-メチル(メタ) アクリルアミド、N-エチル(メタ) アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ) アクリルアミドおよびN-tert-ブチル(メタ) アクリルアミドから選ばれる少なくとも1種である請求項1~4のいずれかに記載の製紙用添加剤。

【請求項7】 (D) 成分として、全モノマーの総モル和に対し、アニオン性ビニルモノマーを1~15モル%およびカチオン性ビニルモノマーを1~15モル%使用してなる請求項3または4記載の製紙用添加剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、製紙用添加剤に関する。詳しくは、高分岐構造の(メタ) アクリルアミド系共重合体を含有してなる製紙用添加剤に関する。

【0002】

【従来技術】 近年、製紙用添加剤、特に紙力増強剤が紙、板紙の製造に際し重要視されて来ている。この背景としては、原木供給事情の悪化に伴い良質のパルプの使用が制限されたこと、さらには省エネルギーや省資源の目的で古紙の再利用の必要性が一段と強まったことがあげられ、その結果として紙、板紙の改質剤としての製紙用添加剤は一層不可欠なものとなっている。

【0003】 一方、抄紙機の高速化に伴う生産性の向上、あるいは紙の多様化に応じた品質向上の目的で、戸水性向上剤および紙力増強剤への依存度とその使用範囲はさらに広まっている。かかる状況下に製紙用添加剤としては、ポリアクリルアミド系が主流となっている。

【0004】 しかしながら、近年、製紙用添加剤の使用条件はますます厳しくなってきたため、従来公知の比較的低分子量のポリアクリルアミド系製紙用添加剤では、添加剤としての効果の点で限界にきている。そのため、性能の向上を図るべく高分子量化の手段が採られるが、単に高分子量化した場合には得られる共重合体の粘度が過度に上昇するため、抄紙時の分散性が不良となる。その結果、かかる共重合体を製紙用添加剤として使用した場合には過度の凝集が生じ、成紙の地合い乱れを引き起こしやすい。また、輸送コストの低減、生産性の向上の面から、高濃度の製品(製紙用添加剤)が要求されている。

【0005】 これらの問題点を解消すべく、架橋性ビニルモノマー(二重結合を少なくとも2個有するもの)を使用することにより分岐構造を持たせ、得られる共重合体の粘度上昇を抑えながらその分子量を増加させようと



する試みがなされている。例えば、宇尾野ら（特開昭53-114911号公報）は架橋剤成分としてメチレンビスアクリルアミド等のジビニル系モノマーを用いることを提案している。しかし、ジビニル系モノマーの添加量を増やすとゲル化することも宇尾野らは同時に指摘している。これは、フローリーが指摘したジビニル系モノマーを添加した系でのゲル化の理論（Principles of Polymer Science, Cornell University Press Ithaca N. Y., 1953）と一致する。また、木村らは3官能ビニルモノマーを推奨しているが（特開平2-61197号公報）、本発明者の認識や実験事実によれば、同上のゲル化効果を増幅するだけであり、かえってジビニル系モノマーを使用する場合に比べて製紙用添加剤の製造をより困難なものとする結果となった。また、架橋剤を少量使用した場合には高分子量のポリマーを得ることができず、製紙用添加剤としての効果は未だ十分ではなかった。

【0006】また、アリル（メタ）アクリレート、N、N-ジメチルアクリルアミド等の連鎖移動性置換基を有するビニルモノマーを使用することにより分岐構造を持たせようとする試みもなされている（特開平5-195485号公報）。しかし、連鎖移動性置換基を有するビニルモノマーを使用した場合には、ゲル化は起こりにくいが、分子量分布が広くなり、高分子量の（メタ）アクリルアミド系共重合体を得ることはできない。このことは前記フローリーによっても指摘されている。

【0007】  
【発明が解決しようとする課題】本発明は、ゲル化を伴うことなく高分子量化した（メタ）アクリルアミド系共重合体を含有してなり、比較的低粘度で高濃度においても取扱性がよく、しかも製紙用添加剤としての性能に優れる製紙用添加剤を提供することを目的とする。

【0008】  
【課題を解決するための手段】本発明者らは前記従来技術の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、（メタ）アクリルアミド系共重合体の構成成分として、連鎖移動性を有するモノマーとして、以下に示す（B）炭素-炭素二重結合として（メタ）アリル基を1つ有するモノマーと（C）一般式（1）で表されるN-置換（メタ）アクリルアミド類を用いることにより、ゲル化を伴うことなく高分子量かつ高濃度で（メタ）アクリルアミド系共重合体を比較的低粘度で得ることができることを見出した。本発明はかかる新たな知見に基づいて完成されたものである。

【0009】すなわち、本発明は、（A）（メタ）アクリルアミド、（B）炭素-炭素二重結合として（メタ）アリル基を1つ有するモノマーおよび（C）一般式（1）： $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{CONR}^2(\text{R}^3)$ （式中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^2$  は水素原子ま

たは炭素数1~4の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、 $\text{R}^3$  は炭素数1~4の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表す）で表されるN-置換（メタ）アクリルアミド類を共重合して得られる（メタ）アクリルアミド系共重合体を含有してなる製紙用添加剤、さらには本発明は、

（A）（メタ）アクリルアミド、（B）炭素-炭素二重結合として（メタ）アリル基を1つ有するモノマー、

（C）一般式（1）： $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{CONR}^2(\text{R}^3)$ （式中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^2$

は水素原子または炭素数1~4の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、 $\text{R}^3$  は炭素数1~4の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表す）で表されるN-置換（メタ）アクリルアミド類ならびに（D）前記（A）~（C）成分を除くアニオン性ビニルモノマー、カチオン性ビニルモノマーおよびノニオン性ビニルモノマーから選ばれる少なくとも1種を共重合して得られる（メタ）アクリルアミド系共重合体を含有してなる製紙用添加剤に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において、（A）（メタ）アクリルアミドとは、アクリルアミドまたはメタクリルアミドのことをいい、これらは単独使用または併用できる。経済性の面からはアクリルアミドを単独使用するのがよい。なお、以下本発明において（メタ）とは同様の意味である。

【0011】（B）炭素-炭素二重結合として（メタ）アリル基を1つ有するモノマーとは、分子中に（メタ）アリル基を1つのみ有し、（メタ）アリル基の他には炭素-炭素二重結合を有しないモノマーをいう。（メタ）アリル基は、一般的に連鎖移動性を有する官能基であり、本発明においては、連鎖移動剤と架橋剤の両方の機能を合わせ持つと考えられる。なお、分子中に（メタ）アリル基が2つ以上ある場合には、ゲル化したり、分子量分布が広がるため好ましくない。また、（メタ）アリル基と異なる他の炭素-炭素二重結合、たとえば、アクリロイル基等を有する場合についても同様である。このような（B）炭素-炭素二重結合として（メタ）アリル基を1つ有するモノマーとしては、（メタ）アリルスルホン酸、（メタ）アリルカルボン酸およびこれらの塩ならびに（メタ）アリルアルコールから選ばれる少なくとも1種を使用できる。これら（B）成分のなかでも、得られる（メタ）アクリルアミド系共重合体が高分子量化する点で（メタ）アリルスルホン酸またはその塩が好ましく、特にモノマーの安定性からメタアリルスルホン酸またはその塩がより好ましい。なお、塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等があげられる。

【0012】（C）一般式（1）： $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{CONR}^2(\text{R}^3)$ （ $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^2$  は水素原子または炭素数1~4の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、 $\text{R}^3$  は炭素数1~4の直鎖または

分岐鎖のアルキル基)で表されるN-置換(メタ)アクリルアミド類は、N-アルキル基中のメチル基またはメチレン基が連鎖移動点として作用することを利用して、これにより得られる共重合体に多くの分岐構造を導入しようとするものである。この手法を用いればゲル化を伴わない分岐ポリマーを得ることができる。前記一般式

(1)中の $R^2$ または $R^3$ における炭素数1~4の直鎖または分岐鎖のアルキル基とは、たとえば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基等があげられる。(C)成分の具体例としては、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミドおよびN-n-ブチル(メタ)アクリルアミドがあげられ、これらから選ばれる少なくとも1種を使用できる。これら(C)成分のなかでも共重合性、連鎖移動性の点でジメチルアクリルアミドが好ましい。

【0013】前記(C)成分は連鎖移動による分岐反応に寄与するが、(C)成分だけでは分子量分布が広くなり分子量を十分に上げることはできない。本発明は、分岐反応する(C)成分に加え、架橋剤としても作用しかつ連鎖移動効果のある前記特定の(B)成分を組み合わせることにより、分子量分布が狭い高分子量の(メタ)アクリルアミド系共重合体を取得することができたものである。したがって、(B)成分に代えて、一般に知られている、イソプロピルアルコール等の連鎖移動剤を(C)成分と組み合わせても本発明の分子量分布が狭い高分子量の(メタ)アクリルアミド系共重合体を取得することはできない。なお、(C)成分に代えて、従来の架橋性ビニルモノマー(二重結合を少なくとも2個有するもの)を使用した場合には、前述したように(メタ)アクリルアミド系共重合体がゲル化し易く、高濃度での製紙用添加剤の製造が困難である。

【0014】本発明では、(メタ)アクリルアミド系共重合体の構成成分として、前記(A)成分、(B)成分および(C)成分に加えて、さらに、(D)成分として前記(A)~(C)成分を除くアニオン性ビニルモノマー、カチオン性ビニルモノマーおよびノニオン性ビニルモノマーから選ばれる少なくとも1種を使用することができる。すなわち、得られる共重合体にアニオン性を付与する場合にはアニオン性ビニルモノマーを使用すればよく、得られる共重合体にカチオン性を付与する場合にはカチオン性ビニルモノマーを使用すればよい。得られる共重合体にアニオン性とカチオン性を付与して両性にする場合にはアニオン性ビニルモノマーとカチオン性ビニルモノマーの両者を使用すればよい。また、ノニオン性ビニルモノマーは、ポリマーに疎水性を付与するために使用され、単独で前記(A)~(C)成分と併用できる他、前記イオン性ビニルモノマーと組み合わせ併用

することもできる。

【0015】前記(D)成分のなかのアニオン性ビニルモノマーとしては、たとえば(メタ)アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸;マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ムコン酸等のジカルボン酸;ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などの有機スルホン酸;またはこれら各種有機酸のナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等があげられる。

10 【0016】(D)成分のなかのカチオン性ビニルモノマーとしては、たとえばジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどの第三級アミノ基を有するビニルモノマーまたはそれらの塩酸、硫酸、酢酸などの無機酸もしくは有機酸の塩類、または該第三級アミノ基含有ビニルモノマーとメチルクロライド、ベンジルクロライド、ジメチル硫酸、エピクロロヒドリンなどの四級化剤との反応によって得られる第四級アンモニウム塩を含有するビニルモノマー等があげられる。

【0017】(D)成分のなかのノニオン性ビニルモノマーとしては、前記アニオン性ビニルモノマーのアルキルエステル(アルキル基の炭素数1~8)、アクリロニトリル、スチレン類、酢酸ビニル、メチルビニルエーテルなどがあげられる。その他に、従来の架橋性ビニルモノマーを本発明の製紙用添加剤の性能を逸脱しない範囲内で少量使用することもできる。

40 【0018】本発明において、(A)~(C)成分からなる共重合体の各成分の各使用量は、得られる共重合体の製紙用添加剤としての性能を十分考慮して決定しなければならない。すなわち、(A)成分は(A)~(C)成分の総モル和に対し、通常、99.9~80モル%程度、好ましくは99.2~80モル%、より好ましくは99.2~90モル%である。一方、(D)成分を使用する場合には、(A)成分は(A)~(D)成分の総モル和に対し、通常、99.9~55モル%程度、好ましくは99.2~70モル%である。なお、(A)成分が55モル%に満たない場合には、製紙用添加剤としての十分な紙力効果等を得難い。

【0019】(B)成分も同様に、(A)~(C)成分の総モル和、または(A)~(D)成分の総モル和に対し、通常、0.05~10モル%、好ましくは0.1~5モル%である。(B)成分が0.05モル%に満たない場合には連鎖移動の効果が小さく、また分岐点の生成も少ないために分岐構造が不十分である。10モル%を越える場合には連鎖移動の効果が強すぎるためにポリマー鎖が短くなり高分子量ポリマーを生成しにくくなる。

50 【0020】(C)成分も同様に、前記総モル和に対し、通常、0.05~10モル%、好ましくは0.1~

5モル%である。(C)成分が0.05モル%に満たない場合には分岐点の生成が少ないために分岐構造が不十分である。10モル%を超える場合には、連鎖移動による分岐反応が多くなりゲル化を起こす傾向がある。

【0021】また、(D)成分を使用する場合には、(A)～(D)成分の総モル和に対し、通常40モル%程度以下、好ましくは30モル%以下で使用する。

(D)成分が40モル%を超える場合には十分な紙力効果を得難い。なお、(D)成分として、共重合体にアニオン性を付与する場合には、前記総モル和に対し、通常、アニオン性ビニルモノマーを1～20モル%、好ましくは2～15モル%使用する。共重合体にカチオン性を付与する場合には、総モル和に対し、通常、カチオン性ビニルモノマーを1～20モル%、好ましくは2～15モル%使用する。また、共重合体に両性を付与する場合には総モル和に対し、通常、アニオン性ビニルモノマーを1～15モル%、好ましくは2～10モル%、カチオン性ビニルモノマーを1～15モル%、好ましくは2～10モル%使用する。

【0022】本発明に用いられる共重合体の合成は、従来公知の各種方法により行うことができる。例えば、所定の反応容器に前記各種モノマー((A)～(C)成分、または(A)～(D)成分)および水を仕込み、ラジカル重合開始剤を加え、攪拌下、加温することにより目的とする水溶性の(メタ)アクリルアミド系共重合体を得ることができる。反応温度は、通常50～100℃程度、反応時間は1～5時間程度である。反応濃度(モノマー濃度)は、通常10～40重量%程度で行うことができ、高濃度においても重合できる。また、得られた共重合体の水溶液は、高濃度の場合にも希釈することなく使用、保存できる。その他、モノマーの仕込み方法は同時重合、連続滴下重合等の従来公知の各種方法により行うことができる。ラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、またはこれらと亜硫酸水素ナトリウムのごとき還元剤とを組み合わせた形のレドックス系重合開始剤等の通常のラジカル重合開始剤を使用できる。また、前記ラジカル重合開始剤には、アゾ系開始剤を併用してもよい。ラジカル重合開始剤の使用量は、モノマーの総重量和の0.05～2.0重量%、好ましくは0.1～0.5重量%である。0.05重量%では重合自体が十分に進行せず、他方2.0重量%を超える場合には高分子量ポリマーを得ることが困難である。

【0023】かくして得られた(メタ)アクリルアミド系共重合体は、重量平均分子量が通常、50万～600万程度であり、汙水性向上剤、紙力増強剤等の内添薬品、表面紙力増強剤等の外添薬品、抄き合わせ紙の層間接着剤等の各種の製紙用添加剤として使用できる。なお、汙水性向上剤、紙力増強剤等の内添薬品、抄き合わせ紙の層間接着剤等として用いる場合には、重量平均分

子量が200万以上であるのが好ましい。また、粘度は、取扱性の点から、通常、10000cps程度(25℃)以下の性状で使用するのがよい。なお、本発明の製紙用添加剤は、固形分濃度10～40重量%に調整されるが、固形分濃度を40重量%の場合においても、粘度を10000cps程度(25℃)以下に調整できる。このように本発明の(メタ)アクリルアミド系共重合体を含む製紙用添加剤は、高分子量であるにもかかわらず、低粘度であり、高固形分濃度で使用できる。

【0024】

【発明の効果】本発明の製紙用添加剤は、(1)高分子量の(メタ)アクリルアミド系共重合体を含むにもかかわらず、比較的低粘度であり作業性にも優れる。また、製品濃度の高濃度化が可能であり、生産性を向上できるとともに輸送コストを大幅に削減することができる。また、(2)得られる(メタ)アクリルアミド系共重合体は高分岐構造であると推察でき、パルプ繊維間での接点が多く紙力増強効果等の製紙用添加剤としての種々の特徴ある性能を示す。その結果として、近時の厳しい抄紙条件下でも、汙水性向上剤、紙力増強剤等の内添薬品、表面紙力増強剤等の外添薬品、抄き合わせ紙の層間接着剤等の各種の製紙用添加剤として優れた諸効果を奏する。

【0025】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。なお、部および%はいずれも特記しない限り重量基準による。

【0026】実施例1

30 攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、アクリルアミド234.6部(モノマーの総モル和に対し、95モル%、以下同様)、メタアリルスルホン酸ソーダ16.5部(3モル%)、ジメチルアクリルアミド6.9部(2モル%)およびイオン交換水960部(モノマー濃度21%)を仕込み、窒素ガスを通じて反応系内の酸素を除去した。系内を40℃にし攪拌下に重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.25部および亜硫酸水素ナトリウム0.15部を投入した。90℃まで昇温した後、2時間保温した。重合終了後、イオン交換水70部(固形分濃度20%に調整)を投入し、pH4.5、固形分20.2%、粘度(25℃)が9800cps、重量平均分子量が290万の共重合体水溶液を得た。また、ゲル量を測定したところ0%であった。なお、ゲル量とは試料を0.45μmのメンブランフィルターで濾過したときの該フィルターを通過しないものの含有量(重量%)をいう。

【0027】実施例2～11および比較例1～5

実施例1において、(A)～(D)成分の種類またはその使用割合のうちいずれか少なくとも1種を表1のように変えたほかは、実施例1と同様の操作を行い各種共重

合体水溶液を得た。得られた各種共重合体水溶液の性状値を表2に示す。なお、実施例10においては、モノマ一濃度41%で重合を行い、重合終了後、固形分濃度40%になるようにイオン交換水を投入した。また、比較\*

\*例4、5では、イソプロピルアルコールを添加して行った。

【0028】

【表1】

	モノマーの種類および使用割合（モル％）									
	(A) 成分		(B) 成分	(C) 成分	(D) 成分			その他		
					アニオン	カチオン	ノニオン			
実施例 1	AM	95	SMAS 3	DMAA 2	—	—	—			
実施例 2	AM	90	SMAS 3	DMAA 2	AA 5	—	—			
実施例 3	AM	90	SMAS 3	DMAA 2	—	DM 5	—			
実施例 4	AM	89	SMAS 3	DMAA 2	AA 3	DM 3	—			
実施例 5	AM	85	SMAS 3	DMAA 2	—	—	AN10			
実施例 6	AM	89	SMAS 3	IPAA 2	AA 3	DM 3	—			
実施例 7	AM	89	SAS 3	DMAA 2	AA 3	DM 3	—			
実施例 8	AM	89	SAS 3	IPAA 2	AA 3	DM 3	—			
実施例 9	AM	87	SAS 5	IPAA 2	AA 3	DM 3	—			
実施例10	AM	85	SAS 7	IPAA 2	AA 3	DM 3	—			
実施例11	AM	90	SAS 2	DMAA 2	IA 3	DM 3	—			
比較例 1	AM	90.5	SMAS 3	— — —	AA 3	DM 3	—	AMA 0.5		
比較例 2	AM	90.8	SMAS 3	— —	AA 3	DM 3	—	TAIC 0.2		
比較例 3	AM	89	SMAS 3	— — —	AA 3	DM 3	—	N-MAA 2		
比較例 4	AM	92	— — —	DMAA 2	AA 3	DM 3	—	IPA 5		
比較例 5	AM	92	— — —	DMAA 2	IA 3	DM 3	—	IPA 3		

【0029】表中、AM：アクリルアミド、SMAS：30※ート、TAIC：トリアリルイソシアヌレート、N-Mメタアリルスルホン酸ソーダ、SAS：アリルスルホン酸ソーダ、DMAA：N、N-ジメチルアクリルアミド、IPAA：N-イソプロピルアクリルアミド、A A：アクリル酸、IA：イタコン酸、DM：ジメチルアミノエチルメタクリレート、AMA：アリルメタクリレ※

【0030】

【表2】

	性 状				
	pH	固形分 (%)	粘度 (c p s)	重量平均分子量	ゲル量 (%)
実施例1	4.5	20.2	9800	$290 \times 10^4$	0
実施例2	4.2	20.5	9300	$270 \times 10^4$	0
実施例3	4.7	20.4	8900	$325 \times 10^4$	0
実施例4	4.5	20.5	9500	$310 \times 10^4$	0
実施例5	4.3	20.8	9900	$250 \times 10^4$	0
実施例6	4.5	20.2	9100	$275 \times 10^4$	0
実施例7	4.4	20.5	9300	$285 \times 10^4$	0
実施例8	4.5	20.8	9600	$280 \times 10^4$	0
実施例9	4.5	20.5	9300	$280 \times 10^4$	0
実施例10	4.5	40.2	9500	$520 \times 10^4$	0
実施例11	4.0	20.5	8000	$300 \times 10^4$	0
比較例1	4.6	20.3	9100	$220 \times 10^4$	15
比較例2	4.5	20.5	9500	$240 \times 10^4$	20
比較例3	4.5	20.2	7800	$185 \times 10^4$	0
比較例4	4.7	20.3	7300	$170 \times 10^4$	0
比較例5	4.2	20.3	9000	$220 \times 10^4$	0

【0031】(性能評価方法1) 段ボール古紙をナイアガラ式ビーターにて叩解し、カナディアン・スタンダード・フリーネス(C. S. F) 420mlに調整したパルプに硫酸バンドを1.6%添加してpH5.5とし、ついで実施例1～11または比較例1～5で得られた各共重合体水溶液を紙力増強剤として対パルプ0.6%を添加し、攪拌した後、パルプスラリー濃度を0.1%になるように希釈し、タッピ・シートマシンにて坪量150g/m<sup>2</sup>となるよう抄紙し、5Kg/cm<sup>2</sup>で2分プレス脱水した。次いで回転型乾燥機で105℃において3分間乾燥し、20℃、65%R. H.の条件下に24時間調湿したのちJIS P 8112に準じて、比破裂強度を測定した。結果を表3に示す。

【0032】(性能評価方法2) N-BKPをナイアガラ式ビーターにて叩解し、(C. S. F) 550mlに調整したパルプ(pH6.8)に、上記各実施例および比較例で得られた各共重合体水溶液を上記と同様に添加し、上記と同様の操作を行い、比破裂強度を測定した。結果を表3に示す。

【0033】

【表3】

	評価方法1	評価方法2
実施例1	2.55	5.80
実施例2	2.60	5.85
実施例3	2.63	5.89
実施例4	2.70	5.96
実施例5	2.64	5.90
実施例6	2.68	5.93
実施例7	2.67	5.91
実施例8	2.68	5.95
実施例9	2.69	5.96
実施例10	2.51	5.73
実施例11	2.63	5.83
比較例1	2.45	5.58
比較例2	2.40	5.52
比較例3	2.37	5.48
比較例4	2.35	5.50
比較例5	2.40	5.42

【0034】表3の結果より、本発明で得られるアクリルアミド系共重合体を用いた製紙用添加剤は、優れた紙力増強効果を発現すると認められる。

【0035】実施例12～17および比較例6

50 実施例1において、(A)～(D)成分の種類またはそ

の使用割合のうちいずれか少なくとも1種を表4のように変えたほかは、実施例1と同様の操作を行い各種共重合体水溶液を得た。得られた各種共重合体水溶液の性状値を表5に示す。なお、各実施例および比較例において、モノマー濃度21%、31%または41%で重合を\*

\*行い、重合終了後、イオン交換水を投入し、表5に示す固形分濃度(20%、30%または40%程度)になるように調製した。

【0036】

【表4】

	モノマーの種類および使用割合（モル％）						
	(A) 成分	(B) 成分	(C) 成分	(D) 成分			その他
				アニオン	カチオン	ノニオン	
実施例12	AM 93.5	SMAS 0.5	DMAA 1	IA 5	--	--	
実施例13	AM 68	SMAS 1	DMAA 1	AA 5	--	AN25	
実施例14	AM 93	SMAS 2	DMAA 1	--	DM 5	--	
実施例15	AM 83	SMAS 1	DMAA 1	IA 5	--	AN10	
実施例16	AM 87	SMAS 2	DMAA 1	IA10	--	--	
実施例17	AM 62	SMAS 2	DMAA 1	AA 5	--	AN30	
比較例6	AM 68.5	SMAS 1	---	AA 5		AN25	AMA 0.5

【0037】表中、AM：アクリルアミド、SMAS：メタアリルスルホン酸ソーダ、DMAA：N，N-ジメチルアクリルアミド、IA：イタコン酸、AA：アクリル酸、DM：ジメチルアミノエチルメタクリレート、A※

※N：アクリロニトリル、AMA：アリルメタクリレートを表す。

【0038】

【表5】

	性 状				
	pH	固形分(%)	粘度(cps)	重量平均分子量	ゲル量(%)
実施例12	5.5	30.8	8500	$131 \times 10^4$	0
実施例13	5.3	30.0	9200	$100 \times 10^4$	0
実施例14	4.7	20.5	9900	$182 \times 10^4$	0
実施例15	5.1	30.7	4700	$156 \times 10^4$	0
実施例16	5.3	40.2	9300	$122 \times 10^4$	0
実施例17	5.2	40.4	4100	$93 \times 10^4$	0
比較例6	5.5	30.0	12000	$170 \times 10^4$	15

【0039】(性能評価方法3)上質酸性紙(坪量60g/m<sup>2</sup>)にラボサイズプレス塗工装置(熊谷理機製)を用い、実施例10～16または比較例5～6で得られた各共重合体水溶液を紙力増強剤として、塗工(塗工濃度2%、ニップ圧15kg/cm、塗工速度40m/分)した後、回転ドライヤーを用いて105℃で1分間乾燥した。乾燥後、20℃、65%R.H.の条件下に24時間調湿した後、表面強度試験を、RI印刷試験機(明製作所製)により、ニップ圧4mm、SMXインキ(東洋インキ製造(株)製、タック20)を用いて行

★い、印刷後の紙むけ状態を肉眼で観察した。5を良とし、1を悪として、5段階評価とした。結果を表6に示す。

【0040】(性能評価方法4)性能評価方法3と同様に調湿した後、内部強度(Kgf・cm)を、J.TA PPI No. 54に準じて測定した。結果を表6に示す。

【0041】

【表6】

	評価方法3	評価方法4
実施例12	4. 9	2. 5 6
実施例13	4. 4	2. 5 3
実施例14	4. 7	2. 5 5
実施例15	4. 7	2. 5 5
実施例16	4. 9	2. 5 4
実施例17	4. 4	2. 5 5
比較例6	4. 1	2. 4 5

---

フロントページの続き

(72)発明者 廣瀬 国博  
 大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化  
 学工業株式会社研究所内